

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of Kazuhiro YANAGISAWA

Application No.: 10/595,084

Filed: February 3, 2006

For: RUBBER MASTER BATCH AND PRODUCTION METHOD THEREOF

Group Art Unit: 1796

Examiner: Angela C. Scott

Confirmation No.: 2328

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. § 1.132

I, Fumiaki Nishiura, declare that:

I am a co-worker of Mr. Kazuhiro Yanagisawa and Mr. Kazuaki Someno who are the inventors of the above-captioned patent application.

I received my Master of Science and Technology from Keio University in 2003, and have been employed by Bridgestone Corporation since 2003, where I have been engaged mainly in research and development of new materials for a tire.

I have reviewed the outstanding Office Action and the claims currently pending in the above-referenced patent application, and I understand that it is the Examiner's position that my previous Declaration dated July 15, 2009 cannot sufficiently show the unexpected results derived from the present invention, because the amount of filler compounded is 51.5 and 49.2 for Comparative examples 2 and 3, while the amount for Examples 1 and 2 is 50.3 and 49.6, and further these amounts are very close to one another and very close to the theoretical value of 50.

I respectfully declare that a standard deviation σ of an amount of filler compounded has a large effect on homogeneity or uniformity of property of a rubber composition, it is preferable to reduce the standard deviation σ of the amount of filler compounded, and the standard deviation σ of the amount of filler compounded can be reduced according to the present invention.

In order to clearly show the above-mentioned my declaration, the Table previously shown in my Declaration dated July 15, 2009 is shown below again. Further, I add (i) a column for a maximum amount of filler compounded, (ii) a column

for a minimum amount of filler compounded and (iii) a column for a difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler to the Table. The maximum amount of the filler, the minimum amount of the filler and the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler are derived or calculated from the data shown in the Table.

Table: Homogeneity of the resulting rubber master batch

	Comparative example 1	Comparative example 2	Comparative example 3	Example 1	Example 2
n=1	54.0	52.0	48.1	50.7	50.5
n=2	57.3	53.3	44.1	50.6	48.8
n=3	49.1	51.1	50.4	50.2	49.6
n=4	53.4	50.8	51.7	49.5	49.8
n=5	50.5	49.2	52.0	51.0	49.3
n=6	58.6	48.9	48.8	49.9	49.2
n=7	48.6	52.7	48.3	49.9	48.9
n=8	56.1	54.9	51.4	50.8	50.1
n=9	51.9	50.6	49.6	50.0	49.7
n=10	55.0	51.8	47.2	50.4	50.1
Average	53.5	51.5	49.2	50.3	49.6
Standard deviation σ	3.4	1.8	2.4	0.5	0.6
Maximum amount of filler compounded	58.6	54.9	52.0	51.0	50.5
Minimum amount of filler compounded	48.6	48.9	44.1	49.5	48.8
Difference between Max amount and Min amount	10.0	6.0	7.9	1.5	1.7

As seen from the above Table, the standard deviation σ is 1.8 or 2.4 for Comparative example 2 or 3, while the standard deviation σ for Example 1 or 2 is 0.5 or 0.6.

As further seen from the above Table, the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler is 6.0 or 7.9 for Comparative example 2 and 3, while the difference between the maximum amount of the filler and

the minimum amount of the filler for Example 1 or 2 is 1.5 and 1.7. Thus, the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler is at least 6.0 in the Comparative examples, while the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler is at most 1.7 in the Examples.

I respectfully further declare that an amount of filler compounded has a large effect on property of a rubber composition, it is preferable to reduce a scattering or variation of the amount of filler compounded in order to provide the rubber composition with a desired and designed property.

In support, I call the Examiner's attention to the following attached articles entitled "Improvement in Rubber property by Carbon Black" or "CARBON BLACK Science and Technology".

The article entitled "Improvement in Rubber property by Carbon Black" shows in FIG. 4 that (1) 300% Modulus index is 100 when 50 phr of CB-A is compounded and 300% Modulus index is about 124 when 60 phr of CB-A is compounded, (2) $\tan \delta$ index is 100 when 50 phr of CB-A is compounded and $\tan \delta$ index is about 117 when 60 phr of CB-A is compounded, and (3) Mooney viscosity index is 100 when 50 phr of CB-A is compounded and Mooney viscosity index is about 125 when 60 phr of CB-A is compounded. Further, the article shows in FIG. 5 that (1) 300% Modulus index is 100 when 50 phr of CB-C is compounded and 300% Modulus index is about 122 when 60 phr of CB-C is compounded, (2) $\tan \delta$ index is 100 when 50 phr of CB-C is compounded and $\tan \delta$ index is about 118 when 60 phr of CB-C is compounded, and (3) Mooney viscosity index is 100 when 50 phr of CB-C is compounded and Mooney viscosity index is about 130 when 60 phr of CB-C is compounded. As seen from these results, when the difference of the amount of the filler compounded is 10 phr, the property of the rubber composition varies by about 20 by index.

As mentioned above, the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler is at least 6.0 in the Comparative examples, while the difference between the maximum amount of the filler and the minimum amount of the filler is at most 1.7 in the Examples. When the difference of the amount of the filler is 6.0 phr as in the Comparative example, the property of the rubber composition varies by about 10 or more by index. While when the difference

of the amount of the filler is 1.7 phr as in the Example, the property of the rubber composition varies by about 3 by index.

Further, the article entitled "CARBON BLACK Science and Technology" shows in Fig. 25 that when the difference of the amount of the filler loaded is 10 phr, the cut growth of the rubber composition varies by about 30%.

As is apparent, when a rubber composition is produced by using a rubber master batch resulting from the Comparative example 2 or 3 and is used for a tire, the resulting tire has a scattered or varied performance depending on its portion. To the contrary, when a rubber composition is produced by using a rubber master batch resulting from the present invention and is used for a tire, the resulting tire has a homogeneous or uniform performance regardless of its portion.

I declare further that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under § 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Date: 18 / 2 / 2010

Declarant: Fumiaki Nishiura
Fumiaki Nishiura

カーボンブラックによるゴム物性の改良

榊原 明弘*1・牧野 真一*2

1. は じ め に

タイヤ用途においてカーボンブラック(以後CBと略す)をゴムに配合することによって、耐摩耗性が改善されることは周知であるが、単に耐摩耗性を上げればよいわけではなく、補強性、転がり抵抗性、加工性、更にはウェット特性なども維持あるいは向上させたなかで耐摩耗性改善をしなければならない。本稿(前半)では、CB配合量を含めたなかで、CB特性が上記のゴム物性間のバランスに与える影響について論ずる。

また、近年、防振ゴムや免震ゴム^{1,2)}用途で需要が高まっている高減衰ゴムにおいて、減衰性(振動エネルギーを吸収する機能)に寄与する素材因子としては、ポリマー特性に次いでCBの影響が支配的である。CBによる高減衰化は、高充填化あるいは微粒化が一般的だが、それに伴い粘度増加等加工性の劣化を招く。本稿(後半)では、加工性を維持させながら高減衰性となるCBの改良方向性について検討した。

2. タイヤ用 CB

2.1 CB 配合量とゴム物性

一般にCB配合量により、得られるゴム組成物の物性は大きく変化する。

図1に筆者らがNR-BR系で種々のCBを変量配合した結果を示した。

なお、ゴム物性値は指数表示とし、耐摩耗指数は(基準試料の摩耗量)/(サンプルの摩耗量)×100で算出され、値が高いほどサンプルの耐摩耗性が

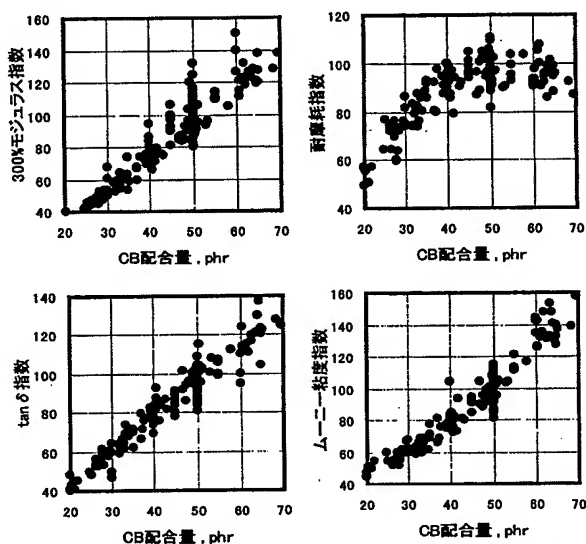


図1 NR-BR 配合系におけるCB 配合量の影響



*1東海カーボン(株)知多研究所(〒470-2341 知多郡武豊町字5号地1番)昭和60年名古屋大学工学部応用化学合成化学科卒業。同年東海カーボン(株)入社、現在に至る。



*2東海カーボン(株)知多研究所(〒470-2341 知多郡武豊町字5号地1番)昭和62年静岡大学工学部化学工学科卒業。同年東海カーボン(株)入社、現在に至る。

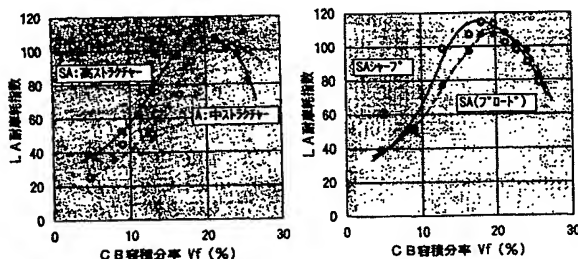


図2 ストラクチャーレベルとアグリゲート分布の耐摩耗性に与える影響⁵⁾

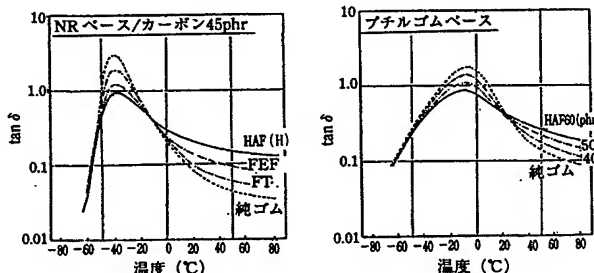


図3 CB種とCB配合量のtanδ温度依存性に与える影響⁶⁾

優れていることになる。一方、300%モジュラス指数、tanδ指数、ムーニー粘度指数は(サンプルの測定値)/(基準試料の測定値)×100で値が高いほどサンプルの測定値も高いことになる。

一般には、この図のように、モジュラス、tanδ、ムーニー粘度はCB配合量によってほぼ直線的に変化し、耐摩耗性のみピークをもった2次曲線的挙動を示す。

この耐摩耗性の挙動について、Tokitaら³⁾は、CBのストラクチャーレベルを表す24 M 4 DBP、アグリゲート分布を表すDst、ΔD₅₀、およびCBの体積配合量φについて以下の式よりCBアグリゲート間距離Sを求め、配合系によらずS=20~23 nmのとき最適な耐摩耗性が得られると論じている。

$$S = f \cdot Dst \left[\frac{0.86}{(\phi\beta)^{1/3}} - 1 \right]$$

$$f = \exp \left[\left(\frac{\Delta D_{50}}{2 Dst} \right)^2 \right]$$

$$\beta = \frac{1 + 0.0181 \cdot 24 \text{ M 4 DBP}}{1.59}$$

上記の式では、ΔD₅₀、Dstが小さいほど、また24 M 4 DBPが大きいほど、少ないCB配合量で最適な耐摩耗性が得られることになる。

曾根⁴⁾も同様に24 M 4 DBPやΔD₅₀/Dstが異なるCBについてCB変量配合を行い、耐摩耗性が最大となるCB配合量が存在し、Tokitaらと同様にアグリゲート間距離で整理できるとしている(図2)。

ところが、これらのデータではCB特性によって耐摩耗性が最適となるCB配合量が変わると同時に、そのピーク高さも変化している。耐摩耗性向上という観点から見れば、問題となるのはピ

ーク位置ではなく、ピーク高さをどこまで上げられるかという点である。ただし、耐摩耗性が最良となるようにCB配合量を調節したとき、他の物性が劣化してしまつては真の改良とはいえない。

また、近年、よく取り上げられる湿潤性能は主に低温tanδを指標としているが、この場合、転がり抵抗(高温tanδ)とのバランスが問題となる。一般にCBによって低温tanδを上げる(=良湿潤性能)と、同時に高温tanδも上昇(=高転がり抵抗)しタイヤの燃費性能を悪化させる。通常、同一CB配合量で低温/高温tanδを改善するには、かなり大幅に特性を変化させねばならず(図3左)、耐摩耗性などの他物性の劣化を伴う。ところが、同一CBでも、CB配合量を少なくすると低温/高温tanδバランスは改善される(図3右)⁵⁾。

上記のように、CB配合量はゴム物性に非常に大きな影響を与え、CBの評価においてCB特性ばかりでなく、その配合量も含めてゴム物性を評価し、そのCBがもつ性能を100%引き出す必要がある。

2.2 CB特性とゴム物性

それでは、CBの特性とその配合量を変えた場合、ゴム物性はどのように改良されるのか、またその場合のデメリットは何があるのかを見てみたい。

2.2.1 CBの24 M 4 DBPの影響 図4は、ストラクチャーレベルの異なる2種のカーボンブラック(表1)をNR-BR系配合で見たときの各種ゴム物性動向を示している。

まず、耐摩耗指数は、前述のように配合量に対しピークが存在しており、高ストラクチャーCB

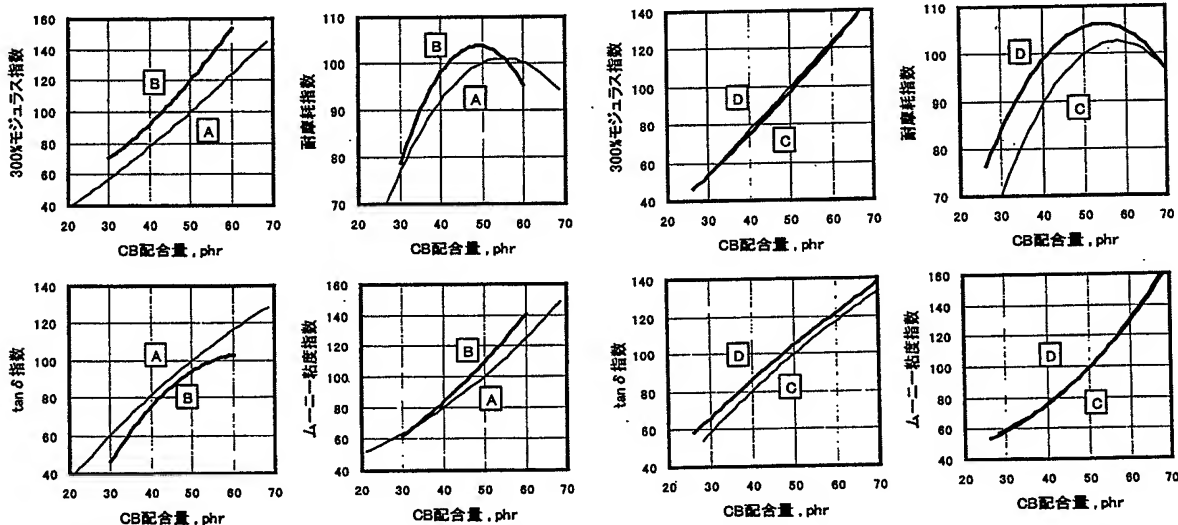


図4 ストラクチャーレベルの異なるCBのNR-BR配合物性

表1 ストラクチャーレベルの異なるCB

CB	24M4DBP cm ³ /100g	Dst nm	ΔD_{50} nm
A	94	58	42
B	113	74	49

であるCB-Bのほうが少ない配合量でピークを迎える。良加工性、低燃費の観点からみれば、少配合量域へ耐摩耗性ピークがシフトすることは、非常に有利に働く。このピーク値における各特性を比較してみると、300%モジュラスがほぼ同等(CB: 43.0 phr)で、高ストラクチャー系CB-Bのほうが少配合量効果により、ムーニー粘度、tanδが低い値を示している(表2)。また、ムー

図5 アグリゲート径分布の異なるCBのNR-BR配合物性

表3 アグリゲート径分布の異なるCB

CB	24M4DBP cm ³ /100g	Dst nm	ΔD_{50} nm
C	103	72	69
D	103	75	51

ニー粘度同等(CB: 46.6 phr)では、モジュラス、耐摩耗性、tanδで改良効果が見られる。

2.2.2 CBのアグリゲート径分布の影響 前記と同配合系で表3の特性をもつCBを変量配合した場合のゴム物性の変化を調査した。CB-DはCB-Cに比べ ΔD_{50} が小さく、アグリゲート径の分布がシャープなCBである。

図5に配合量変量時の各ゴム物性を示す。

表2 CB-AとCB-BのNR-BR系変量配合物性

	CB-A		CB-B			
	基準	耐摩耗 最大時	基準	耐摩耗 最大時	モジュラス 同等時	粘度 同等時
CB 配合量, phr	50.0	55.2	50.0	49.0	43.0	46.4
300%モジュラス指数	100	112	120	117	100	109
耐摩耗指数	100	101	104	104	101	103
tanδ 指数	100	109	94	93	82	89
ムーニー粘度指数	100	112	110	107	91	100

表4 CB-CとCB-DのNR-BR系変量配合物性

	CB-C		CB-D		
	基準	耐摩耗 最大時		耐摩耗 最大時	モジュラス 同等時
CB 配合量, phr	50.0	57.9	50.0	54.1	51.1
300%モジュラス指数	100	118	97	107	100
耐摩耗指数	100	103	106	106	106
tanδ 指数	100	114	105	112	107
ムーニー粘度指数	100	132	99	111	102

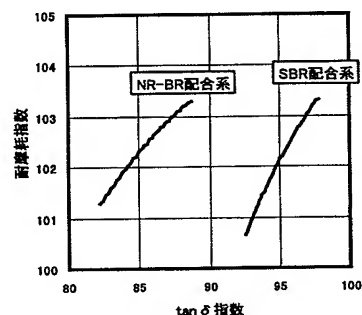


図7 CB-A:50phrを基準としたときの、CB-BのNR-BRおよびSBR配合系におけるゴム物性バランスの差

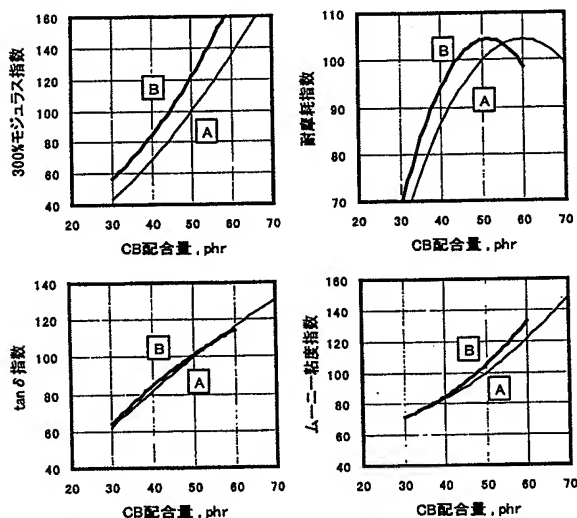


図6 ストラクチャーレベルの異なるCBのSBR配合物性

アグリゲート径分布の各ゴム物性に対する影響は、耐摩耗性とtanδに現れているが、他の2項目については配合量による位相差が見られない。耐摩耗性については、ストラクチャーレベルの相

違と同様にアグリゲート径分布の相違によっても耐摩耗ピーク時の配合量のずれが見られる。CB-C, Dの耐摩耗性ピーク点における他物性を比較してみると、CB-Dのほうが耐摩耗性改良に加え、ムーニー粘度が大幅に改良され、アグリゲート径分布がシャープなCB-Dは低配合量化が可能で分有利である。ただし、300%モジュラスが低くなる点、配合設計上問題となる可能性がある(表4)。

一方、300%モジュラス一定下で比較すると、アグリゲート径分布がシャープなCBほど、高耐摩耗性、高tanδという傾向を示し、高耐摩耗・低燃費特性の両立は単純にはいかない。

単純にアグリゲート径分布調整によるカーボンブラック設計ですべてのゴム物性を満足することは難しい。

2.2.3 配合系によるCBの影響の違い 表1のCBをSBR配合系で変量配合した場合のゴム物性をNR-BR配合系の場合と比較した。

CB配合量による各ゴム物性の傾向は概ねNR-

表5 CB-AとCB-BのSBR系変量配合物性

	CB-A		CB-B			
	基準	耐摩耗 最大時		耐摩耗 最大時	モジュラス 同等時	粘度 同等時
CB 配合量, phr	50.0	59.7	50.0	51.3	44.4	47.7
300%モジュラス指数	100	134	122	128	100	113
耐摩耗指数	100	104	104	104	101	103
tanδ 指数	100	116	101	103	92	98
ムーニー粘度指数	100	121	105	109	93	100

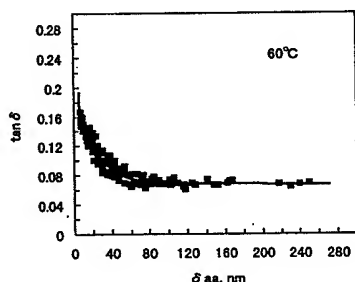


図8 $\tan \delta$ as a function of δaa for carbon-black filled SBR at 60°C

BR 配合系と同様である(図6)が、配合量に対する変化の度合いや、CB 種によるゴム物性値の差が若干異なる。つまり、同じCB でも配合系が変わるとゴム物性のバランスが変化することになり、CB の最適な配合量やCB 特性の影響が異なってくる。

耐摩耗性が最大となる適正配合量はNR-BR 配合系と比べ、CB-A、Bともにやや高配合量側にピークが現れる(表5)。図7にCB-A に対するハイストラクチャーCB-B の $\tan \delta$ と耐摩耗性のバランスを示したが、SBR 配合系ではハイストラクチャー化の影響が小さく、ストラクチャー要因と粒径についても考慮した設計が必要である。

2.3 まとめ

ハイストラクチャーCB は、少配合域に設計上の最適点があると考えられ、転がり抵抗や加工性の改良効果大きい。また、アグリゲート分布のシャープなCB は、耐摩耗性改良設計に有用と考えられる。更に、CB のハイストラクチャー化の影響はSBR 配合系とNR-BR 配合系で異なり、NR-BR 系のほうがゴム物性全般に改良効果大きい。

3. 高減衰ゴム用CB

3.1 CB 特性

次に、高減衰ゴム用CB における $\tan \delta$ (=減衰性)アップと分散加工性とのバランス化について検討した。Tokita らと同様にWang ら⁹⁾もCB 特性および配合量とアグリゲート間距離 δaa の関係について調査しており、 $\tan \delta$ はアグリゲート間距離 δaa が40 nm 以下になると急激に上昇していく結果が得られている(図8)。すなわち、CB による $\tan \delta$ アップ手法としては、高充填化、あるいは微粒化による方法が一般的と考えられるが、これでは分散加工性劣化を避けられず、満足できる結果が得られない。CB 特性設計上でアグリゲート間距離 S を小さくするためには、前項で見てきたとおり、アグリゲート分布をシャープ化することが有効である。ここで検討したCB は、N 110(シースト9)およびN 220(シースト6)を比較対照にそれぞれ同一粒子径でアグリゲート径分布のシャープのもの(CB-E,F)を選定した。これらCB は、一定配合量(ϕ)下で同一粒子径の従来CB に対し、それぞれアグリゲート間距離が短い(表6)特徴がある。

3.2 配合物性

CB-E,F をそれぞれ同一粒子径のシースト9、6と比較して、NR 配合(表7)した際のアグリゲート間距離と $\tan \delta$ 、CB 容積分率 ϕ と静的弾性

表7 NR 系配合例

NR(RSS #1)	100
CB	変量
ZnO	5
ステアリン酸	3
硫黄	2.5
促進剤 DM	0.6

表6 高減衰ゴム用検討CB の主要特性とゴム中のアグリゲート間距離 S

		N110級			N220級		
		CB-E	シースト9			CB-F	シースト6
窒素吸着比表面積	m ² /g	140	142			119	119
24M4DBP 吸収量	cm ³ /100g	96	95			92	100
Dmode	nm	55	67			65	73
ΔD_{50}	nm	32	48			38	60
ϕ (Vf of CB)		0.143	0.192	0.236	0.143	0.192	0.236
S	nm	22.3	14.6	9.6	28.6	18.7	12.4
						27.3	18.0
						12.1	31.2
							20.1
							13.0

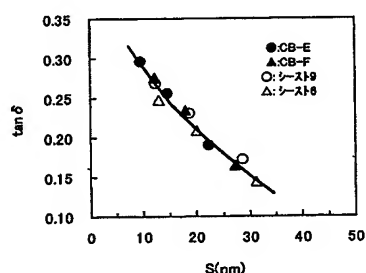


図9 アグリゲート間距離と $\tan \delta$ の関係

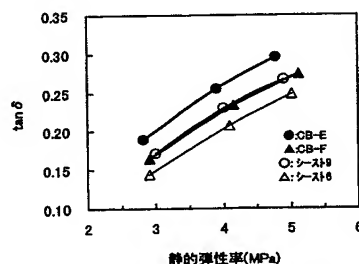


図12 静的弾性率と $\tan \delta$ の関係

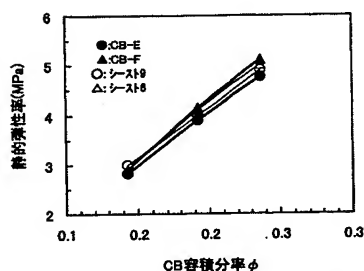


図10 CB容積分率と静的弾性率との関係

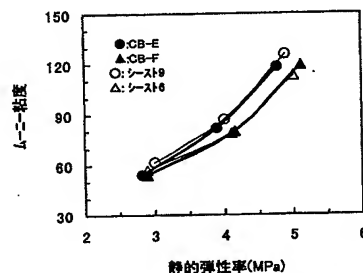


図13 静的弾性率とムーニー粘度の関係

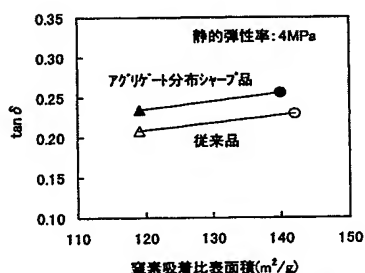


図11 CB比表面積と $\tan \delta$ の関係

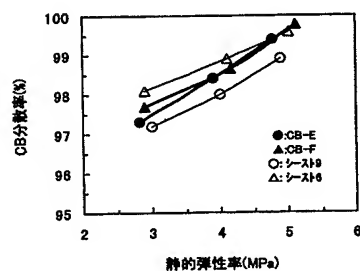


図14 静的弾性率とCB分散率の関係

率, 更に静的弾性率の変化に対する $\tan \delta$ (15 Hz, $\varepsilon=2.0\%$, RT), ムーニー粘度, CB分散率 (ASTM D 2663-B 法準拠) の動向を図9~14に示す。

3.2.1 アグリゲート間距離 S と $\tan \delta$ の関係 (図9) 本配合条件では, 4種のCBはアグリゲート間距離が約10~40 nmの範囲となり, アグリゲート間距離が小さくなるにしたがい $\tan \delta$ は上昇し, Wangらの実験データ(図8)と同様の傾向を示している。更に, CB種による位相差はな

く4種CBは一定相関線を変移しているとみられる。この結果から, アグリゲート間距離が同等なら, グレードによらず同等の $\tan \delta$ レベルが得られることが分かる。また, 一定配合量(ϕ)では, アグリゲート分布がシャープなCB-E, Fは, 同一粒子径の従来CBに対し, それぞれアグリゲート間距離が短い(表6)のために高い $\tan \delta$ を示している。

3.2.2 アグリゲート分布と静的弾性率, $\tan \delta$ の関係(図10, 11, 12) 静的弾性率については,

アグリゲート分布の影響はほとんど見られず、ここで評価したサンプルでは、CB容積分率及びグレードに依存している(図10)。一定静的弾性率下でのCB比表面積と $\tan\delta$ の傾向(図11)を見ると、上記の傾向を反映し、アグリゲート分布をシャープ化したサンプルの $\tan\delta$ が上位にあり、どの水準の静的弾性率においても同程度の位相差がある(図12)。

3.2.3 アグリゲート分布と分散加工性の関係(図13, 14) 各種サンプルのムーニー粘度を一定静的弾性率に対して見た場合、アグリゲート分布差による相違は見られず、CB比表面積による効果が支配的である。また本検討の練り条件では、4サンプルともに非常に高い分散レベル(97%以上)を示しており、アグリゲート分布のシャープ化による分散劣化は見られない。

3.3 まとめ

高減衰ゴム用CBの改良方法の一つとして、ゴム中のアグリゲート間距離を小さくする特性コントロール(一定粒子径かつストラクチャー下でのアグリゲート分布のシャープ化)により従来CBの分散加工性を維持しつつ、減衰性能を高めることができる。

4. お わ り に

CBには前述の他にもさまざまな特性があり、

これらの高次バランス化により更に改良できる可能性は充分にある。また、同じCBでも配合系が変わるとゴム物性のバランスに与える影響が異なってくることから、適切な配合条件を選ぶことで、同じCBでも更に改良されたコンパウンドが得られる可能性もある。したがって、CB特性のみならず、各種配合系のCB配合量の適正化により総合的なゴム物性評価を行い、それぞれの配合系に適したCBの姿を明確にしていくことが重要であり、更に、各配合系に適したCB特性を比較しフィードバックすることで更に良いCBが生み出されるのではないだろうか。

本稿が今後、タイヤや高減衰ゴムの開発に従事される方々のご参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 深堀美英：日ゴム協誌, 69, 233(1996)
- 2) 特集・建物用免震積層ゴム：日ゴム協誌, 70, 419(1997)
- 3) Tokita, N., Shieh, C.-H., Ouyang, G.B., Patterson, W.J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 47, 416(1994)
- 4) 曾根一祐：日ゴム協誌, 69, 171(1996)
- 5) カーボンブラック便覧〈第三版〉カーボンブラック協会, 462(1995)
- 6) Wang, M.J., Wolff, S., Tan, E.H.: *Rubber Chem. Technol.*, 66, 178(1993)

*

*

*

*

*

Improvement in Rubber property by Carbon Black

Akihiro Sakakibara, Shinichi Makino

Nihon Gomu Kyokaishi, Vol. 73, No. 7, pp388 (2000)

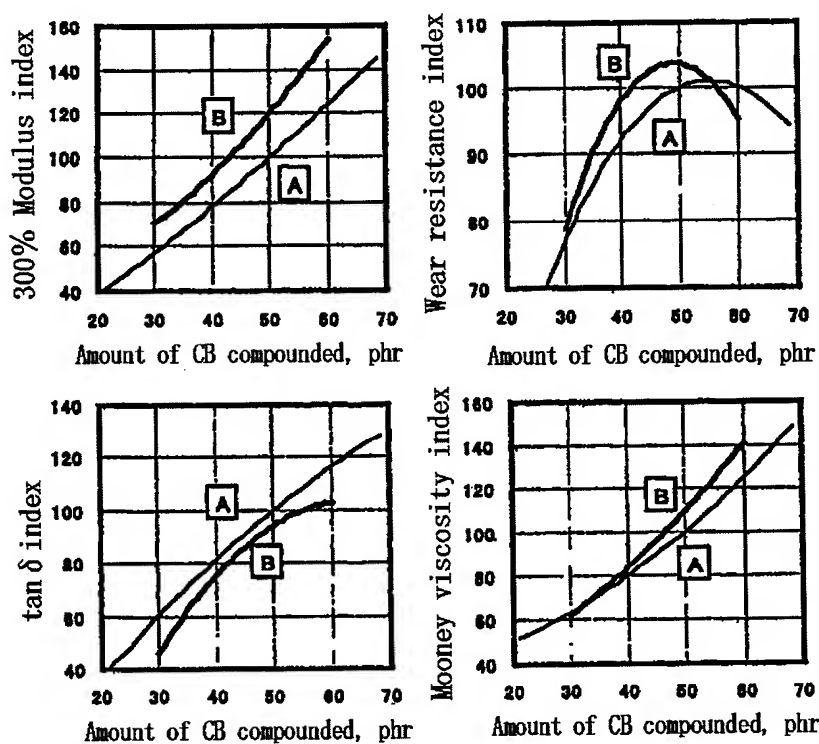


FIG. 4

Property of Compound comprising NR-BR and
CB having a different structure level

Table 1: CB having a different structure level

CB	24M4DBP cm ³ /100g	Dst nm	ΔD_{50} nm
A	94	58	42
B	113	74	49

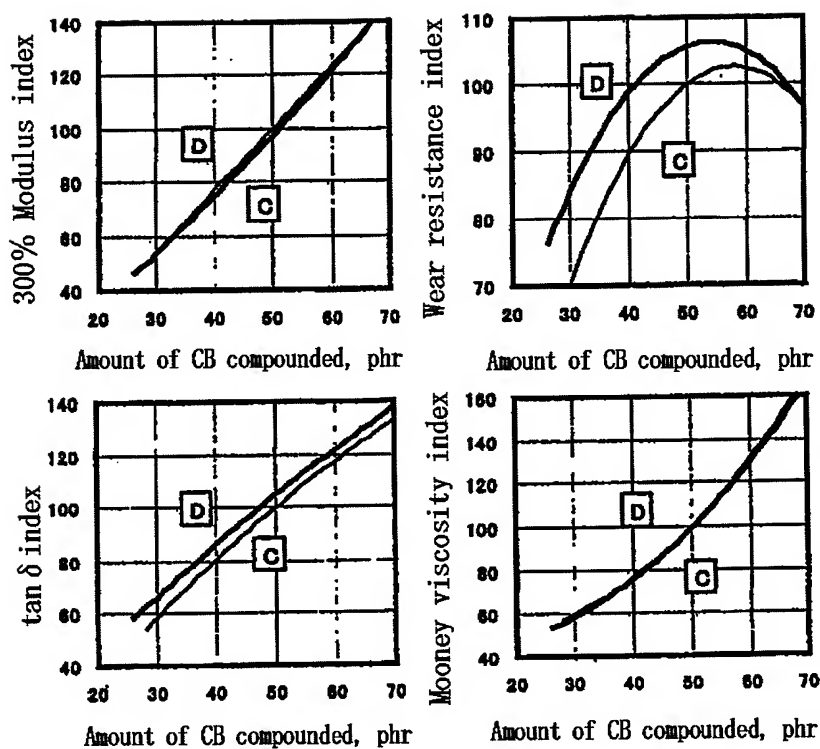


FIG. 5

Property of Compound comprising NR-BR and
CB having a different aggregate diameter distribution

Table 3: CB having a different aggregate diameter distribution

CB	24M4DBP cm ² /100g	<i>D</i> _{st} nm	ΔD_{50} nm
C	103	72	69
D	103	75	51

CARBON BLACK

Science and Technology

**Second Edition,
Revised and Expanded**

edited by

Jean-Baptiste Donnet

*Centre de Recherches sur la Physico-Chimie
des Surfaces Solides, CNRS
Mulhouse, France*

Roop Chand Bansal

*Punjab University
Chandigarh, India*

Meng-Jiao Wang

*Degussa AG
Hürth, Germany*

Marcel Dekker, Inc.

New York • Basel • Hong Kong

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Carbon black / edited by Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal, Meng
-Jiao Wang. -- 2nd ed, rev. & expanded.

p. cm.

Includes bibliographical references and index.

ISBN 0-8247-8975-X

1. Carbon-black. I. Donnet, Jean-Baptiste. II. Bansal,
Roop Chand. III. Wang, Meng-Jiao.

TP951.C34 1993

662'.93--dc20

93-16640

CIP

FOREWORD

"Carbon Black", published in 1976 and written with Andy Voet and the help of my coworkers, has been "sold out" for many years and from many sides, academic and industrial, I was urged to prepare a second, updated edition.

I decided to prepare an edited book, with chapters by several colleagues and friends, most being authorities in this field, who accepted the task of writing separate, well documented chapters which make the new "Carbon Black", I believe, a comprehensive reference book. I express my thanks to every coworker.

It was not easy to succeed in collecting the chapters, editing and preparing the book, and I wish to express my deepest gratitude to Roop C. Bansal and Meng-Jiao Wang, colleagues, friends and working as co-editors; without them the present edition would never have reached completion.

It is my hope that this work will serve the scientific and industrial "Carbon Black" community.



Jean-Baptiste Donnet

The publisher offers discounts on this book when ordered in bulk quantities. For more information, write to Special Sales/Professional Marketing at the address below.

This book is printed on acid-free paper.

Copyright © 1993 by MARCEL DEKKER, INC. All Rights Reserved.

Neither this book nor any part may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, microfilming, and recording, or by any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

MARCEL DEKKER, INC.
270 Madison Avenue, New York, New York 10016

Current printing (last digit):
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

PRINTED IN THE UNITED STATES OF AMERICA

carbon black aggregates in the polymer matrix which determine their reinforcing behaviour are outlined, while chapter 10 discusses the fracture of carbon black filled vulcanizates at high temperature and under swollen conditions. Chapter 11 deals with the dynamic viscoelastic properties of carbon black loaded elastomers. The influence of carbon black properties on its applications in plastics to obtain compounds with excellent UV protection, SMI and antistatic shielding are discussed in chapter 12 while the influence of surface acidity and dispersion properties of carbon blacks on its performance in copiers and printers is considered in chapter 13.

Finally, the health effects of carbon black, a very important topic, are dealt with in chapter 14.

We express our thanks to the authors of different chapters who, at no small inconvenience, agreed to our request to write for the book. Professor Roop C. Bansal acknowledges his thanks to the CNRS Centre Mulhouse for the financial support and to Professor Schultz and Dr. Deraî for making his stay comfortable. Professor Bansal also appreciates the patience and understanding of his wife Rajesh and daughters Meenakshi and Nidhi, who stayed in India during the several months that he spent in Mulhouse for the preparation of the book.

Jean-Baptiste Donnet
Roop Chand Bansal
Meng-Jiao Wang

CONTENTS

Foreword	iii
Preface	iv
Contributors	xv
Introduction	xvii
Chapter 1	
MANUFACTURE OF CARBON BLACK	1
<i>Gerhard Kühner and Manfred Voll</i>	
1.1. The Carbon Black Industry	2
1.2. Carbon Black Manufacturing Processes	6
1.2.1. Classification of Carbon Black Manufacturing Processes	6
1.2.2. Individual Sections of a Carbon Black Production Plant	9
1.3. Feedstocks	9
1.4. Production by the Furnace Black Process	14
1.4.1. Description of the Process	14
1.4.2. Control of Quality and Economic Efficiency	31
1.4.3. Process Variants and Patents	49
1.5. Other Manufacturing Processes	54
1.5.1. Lampblack Process	54
1.5.2. Gas Black Process/Channel Black Process	57
1.5.3. Thermal Black Process	59
1.5.4. Acetylene Black Process	61
1.5.5. Gas Furnace Black Process (Historic)	61
1.5.6. Carbon Black Formed as Byproduct	62
1.6. After-Treatment of Carbon Black	62
1.6.1. Oxidative After-Treatment	63
1.6.2. Other Methods of After-Treatment	64

<i>Contents</i>	<i>zi</i>
6.2. γ_d of Carbon Black	233
6.3. Specific Component of Surface Energy	235
6.4. Estimation of Polymer-Carbon Black Interaction	236
6.5. Energetic Heterogeneity of Carbon Black Surface	237
Chapter 7	
FRACTAL GEOMETRY	245
<i>Alain Le Méhauté, Michel Gerspacher and Claude Tricot</i>	
7.1. Fractal Geometry	246
7.2. Carbon Black	249
7.3. Scattering of Fractally Rough Surfaces	251
7.4. Fractal Dimension of the Aggregate Boundary	253
7.5. Molecular Adsorption on Fractal Surfaces	255
7.6. Characterization of the Aggregate Void Structure by Thermoporometry	257
7.7. The Electrochemical Characterization of Carbon Blacks	260
7.8. Mechanical Impedance Spectroscopy	262
7.9. Conclusion	266
Chapter 8	
CONDUCTING CARBON BLACK	271
<i>Nicolas Probst</i>	
8.1. Electrical Conductivity	271
8.1.1. Intrinsic Carbon Black Conductivity	271
8.1.2. Conductivity Imparted by Carbon Black to Composite	273
8.1.3. Percolation Theory	281
8.1.4. The Level of Conductivity in the Conductive Zone	283
8.1.5. Conducting Mechanism in the Polymer-Carbon Black Composite	284
8.1.6. Conductive Carbon Blacks	284
8.2. Thermal Conductivity of a Polymer-Carbon Black Compound	285
Chapter 9	
CARBON BLACK REINFORCEMENT OF ELASTOMERS	289
<i>Siegfried Wolff and Meng-Jiao Wang</i>	
9.1. Effect of Carbon Blacks in Rubber	290
<i>Contents</i>	<i>zi</i>
9.1.1. Interfacial Interaction between Carbon Black and Polymer	290
9.1.2. Occlusion of Rubber	296
9.1.3. Filler Networking	298
9.2. The Properties of Uncured Compounds	301
9.2.1. Compound Viscosity	301
9.2.2. Die Swell	303
9.2.3. α_f	306
9.3. The Properties of Filled Vulcanizates	307
9.3.1. Swelling	308
9.3.2. Stress-Strain Behavior	309
9.3.3. Effects of Carbon Blacks on Energy Loss in Vulcanizates	315
9.3.4. Effects of Carbon Blacks on the Fracture Properties of Vulcanizates	327
9.4. Property-Loading Master Curve	345
Chapter 10	
FRACTURE OF CARBON BLACK FILLED VULCANIZATES AT HIGH TEMPERATURE AND UNDER SWOLLEN CONDITIONS	357
<i>Anil K. Bhownick</i>	
10.1. Contributions to Fracture Energy	359
10.1.1. Minimum Fracture Energy	359
10.1.2. Energy Dissipation	359
10.1.3. Strain Induced Crystallization	360
10.1.4. Tear Deviation During Fracture	361
10.2. Tear and Tensile Strength at High Temperature	362
10.3. Fatigue Failure and Wear at High Temperature	364
10.4. Effect of Swelling on Tear, Tensile and Fatigue Strength and Abrasion	369
Chapter 11	
DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES OF LOADED ELASTOMERS	377
<i>Michel Gerspacher</i>	
11.1. Background	377
11.1.1. Low Strain Dynamic Properties: General Considerations	378
11.1.2. High Strain Properties: General Considerations	380

<i>Contents</i>	<i>iii</i>
14.3. Extractable PAH	424
14.4. Acute Toxicity	425
14.5. Inhalation Toxicology	425
14.6. Genetic Toxicology	427
14.7. Epidemiology	427
14.8. Food Contact Regulations	428
Author Index	431
Subject Index	449

<i>Contents</i>	
11.2. Experimental Results	382
11.2.1. Low Strain (< 10%) Results: "G-Plot" Similarity	382
11.2.2. High Strain Results	383
11.3. Interpretation of the Results	383
11.3.1. Filler-Filler Interaction	383
11.3.2. Filler-Polymer Interaction	385
11.3.3. Predictability of Carbon Black Characteristics	386
Chapter 12	389
CARBON BLACK IN PLASTICS	
<i>John M. Funt, William L. Siffert and Marcel Tommé</i>	
12.1. Conductive Applications	391
12.1.1. Wire and Cable Applications	395
12.1.2. Electromagnetic Interference Shielding (EMI)	397
12.1.3. Anti-Static Shielding	397
12.2. Ultraviolet Protection of Plastics	398
12.3. Color Applications	402
12.4. Other Compound Properties	405
12.4.1. Processability	405
12.4.2. Mechanical Properties	407

Chapter 13	409
CARBON BLACK IN XEROGRAPHIC TONERS	
<i>Paul C. Julien</i>	
13.1. Electrical Charging Characteristics	410
13.1.1. Triboelectrification	410
13.1.2. Electronegativity and Work Functions	410
13.1.3. Composite Morphology and Dielectric Measurements	412
13.1.4. ESR and ENDOR Studies	415
13.2. Rheological Properties	417
13.3. Summary	419

Chapter 14	423
HEALTH EFFECTS OF CARBON BLACK	
<i>Donald Rivin</i>	
14.1. Production and Product Characteristics	423
14.2. Emissions and Occupational Exposure	424

25). With increasing surface area, the maximum shifts towards lower filler concentrations. While the improvement of fatigue at low concentration is due to increase in tearing energy, the lower fatigue life at higher loading is related to the high value of c_0 resulting from the agglomeration of the carbon black. It is thus apparent that the lower concentration of the maximum for small-particle blacks can be attributed to their difficulty of dispersion. In addition, when the comparison is carried out at constant stain, as is common in laboratory testing, and at practical loadings, the high fatigue resistance of rubber filled with large-particle and low-structure carbon black may also be caused by their lower stiffness which requires less energy input [195,196].

Abrasion

Abrasion is one of the rubber properties that are strongly affected by carbon blacks, and it has been the subject of extensive studies. It is generally recognized that the mechanism of rubber abrasion is highly complex, involving not only mechanical failure of the material, but also mechano-chemical and thermo-chemical processes.

During abrasion, the rubber surface generally develops patterns which are characterized by one ridge after the other perpendicular to the direction of abrasion. A cross section of the ridges shows an asymmetric shape with the steep side facing the direction of attack. This phenomenon was believed to play an important part in rubber loss and was described by Schallamach [200,201]. Southern and Thomas [202] treated the pattern abrasion process theoretically as a fatigue fracture process. When the ridged surface of the rubber moves on a track or road, the ridges are bent backward and the friction stress causes shallow crack growth at the base of the re-entrant corner of the ridges (Fig. 26). Ultimately, the ridges break off and abrasion occurs. This process is characterized by the fact that it is self-perpetuating, by the crack propagation distance, dc , per pass of the abrader (per cycle), and by the shallow angle of the crack, θ . During each pass in a steady state, the ridge



Fig. 26. Schematic illustration of tire abrasion process (from ref. [203]).

In principle, as reviewed by Kraus [195], the presence of carbon black plays an important role through the effects of poor dispersion and agglomeration on c_0 , the effect of rising strain energy, and its action as a mild thermal antioxidant in sulfur vulcanizates. Moreover, the value of β in Equation 42 for non-crystallizable SBR decreases upon incorporation of carbon black from 4 to about 2 in fully reinforced vulcanizates, which corresponds to the value for natural rubber. On the other hand, by increasing the energy dissipation, as discussed previously, the stress concentration at the tip of the growing crack and hence the rate of crack growth can be reduced by the addition of carbon blacks [197].

Recently, Goldberg et al [178], using SBR vulcanizates filled with different amounts of N330 carbon black, reported that the residual strength of the samples, subjected to 100 cycles of deformation at different cycling stresses, increased with increasing filler concentration. The stress, with which the samples were fatigued to failure within 100 cycles of deformation, also increased with filler loading.

Lake and Lindley [198] showed that 50 phr HAF in NR are able to reduce the rate of cut growth considerably at a tear energy above G_{e0} . However, in fatigue, this improvement is cancelled out by the large size of the flaws created by this filler. This is in a good agreement with observations made by Wolff [199], who, using the DeMattia test, was able to show that the number of cycles n , enabling the cut to grow from 8 to 12 mm, first increases with carbon black loading, passes through a maximum, and then decreases (Fig.

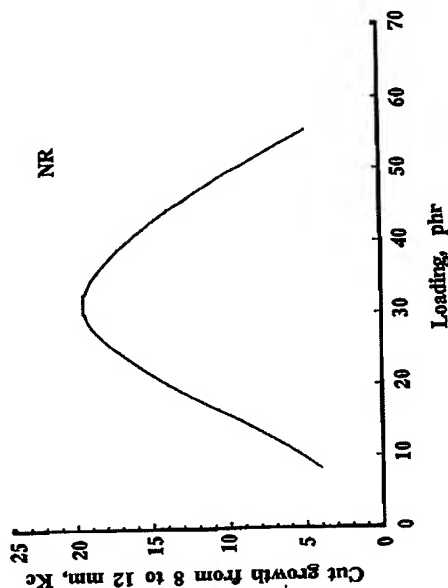


Fig. 25. Effect of carbon black loading on DeMattia cut growth for NR filled with N330 carbon black (from ref. [199]).